

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日

Kazunori MUNE, et al. Q78255  
PROCESS FOR PRODUCING PLOYMIDE  
OPTICAL WAVEGUIDE  
Date Filed: December 1, 2003  
Mark Boland (202) 293-7060  
1 of 1

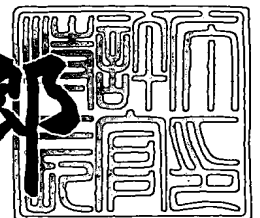
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 6 9 - 9 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 6 9 9 6 ]

出 願 人  
Applicant(s): 日 東 電 工 株 式 会 社

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 9 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11011

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 6/10

【発明の名称】 ポリイミド光導波路の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 宗 和範

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 内藤 龍介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 望月 周

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

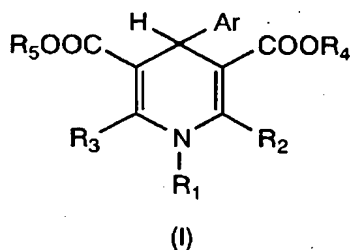
## 【発明の名称】 ポリイミド光導波路の製造方法

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 基板の上にアンダークラッド層を形成する工程、
- (b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、
- (c) コアパターンに対応する領域を除いて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層にマスクを介して紫外線を照射した後、露光後加熱する工程、
- (d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線非露光部を現像によって除去する工程、
- (e) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部を加熱し、イミド化して、上記コアパターンに対応する領域を除いて、所要のパターンを有するクラッド層を形成する工程、
- (f) 上記コアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面にこのクラッド層のポリイミド樹脂よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を形成するポリアミド酸を塗布し、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化して、コア層を形成する工程、及び
- (g) 上記コア層の上にオーバークラッド層を形成する工程
- を含み、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が
- (i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、
- (ii) 一般式 (I)

## 【化 1】



(式中、Arは1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1又は2のアルキル基を示す。)

で表される1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤とを含むものであることを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法。

#### 【請求項2】

感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤をポリアミド酸100重量部に対して0.05～10重量部の範囲で含むものである請求項1に記載のポリイミド光導波路の製造方法。

#### 【請求項3】

感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が更にポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の溶解調整剤を含むものである請求項1又は2に記載のポリイミド光導波路の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミド光導波路の製造方法に関し、詳しくは、光通信、光情報処理、その他一般光学の分野で広く用いられる直線光導波路、曲がり光導波路、分岐光導波路等の光導波路の製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

光ファイバの開発による光通信システムの実用化に伴い、光導波路構造を用いた多種多様な光通信用デバイスの開発が求められている。一般に、光導波路材料に要求される特性としては、光伝搬損失が小さいこと、耐熱性と耐湿性を有すること、屈折率と膜厚を制御できること等を挙げることができる。これらの要求に対して、従来、主として、石英系の光導波路が検討されてきている。

##### 【0003】

しかし、WDM通信をはじめとする光ファイバ網の構築には、種々のデバイス作製の低コスト化が必須であるので、量産性があり、しかも、大面積加工が可能なポリマー材料を光導波路用材料に適用すべく、近年、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレンをはじめとする有機系材料が検討されている。しかし、このようなポリマーでは、レーザダイオード、フォトダイオード等とハイブリッド集積する場合に、半田リフロー工程における耐熱性が十分でないこと等から、利用範囲が非常に限られる欠点がある。ここに、ポリイミド樹脂系の材料は、多くの高分子材料のなかでも、最も高い耐熱性を有しているので、最近になって、光導波路用材料として注目を集めている。

#### 【0004】

従来、ポリイミド樹脂からなる光回路は、一般に、次のようなドライプロセスによって形成されている。即ち、先ず、ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド酸をN，N－ジメチルアセトアミドやN－メチル－2－ピロリドン等の極性溶媒中に溶解させて、ポリアミド酸ワニスとし、これをスピコート法やキャストイング法によって基板上に塗布し、加熱して、溶剤を除去すると共に、ポリアミド酸を閉環、イミド化させて、ポリイミド樹脂膜を形成し、次いで、酸素プラズマ等を用いた選択イオンエッチング（RIE、Reactive Ion Etching）法によってパターンを形成する。

#### 【0005】

しかし、このように、ポリイミド樹脂膜を選択イオンエッチングしてパターン形成する従来のドライプロセスによれば、光回路の形成に長時間を要するのみならず、加工領域に制限があるので、低コスト化の問題は解決されていない。また、このようなドライプロセスによれば、形成されるパターンの壁面（側面）が平坦でないので、光回路に光を導波する際に散乱損失が大きくなる。

#### 【0006】

そこで、このようなドライプロセスを用いない低廉な光導波路の製造方法として、例えば、所謂剥離層法が知られている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この剥離層法においても、用いる転写型の耐久性や離型性のほか、剥離層を除去するために部材をエッチング液に浸漬させることによる材料特性の劣化等が懸

念される。

#### 【0007】

これに対して、既に知られているように、1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として配合した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いて、ウェットプロセスによってポリイミド樹脂からなるパターン形成を行えば、上述した問題はないが、しかし、得られるポリイミド樹脂について、光損失なる新たな問題が解決されなければならない。即ち、上記ウェットプロセスによるポリイミド樹脂を光導波材料として用いるには、そのポリイミド樹脂は、導波する光を吸収しないこと、即ち、光に対して低損失であること、要すれば、透明性を有しなければならない。

#### 【0008】

しかし、上述した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をウェットプロセスによってパターン形成して、ポリイミド樹脂からなるコア層を備えた光導波路を製作するには、上述したように、ポリイミド樹脂前駆体であるポリアミド酸に感光剤を配合して感光性を付与してなる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を出発物質とし、これにてパターン形成した後、加熱して、ポリアミド酸を閉環、硬化（イミド化）させるが、この際に、上記感光剤が熱分解して、得られるポリイミド樹脂を黒く着色させる問題がある。従って、上述したような従来の感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるウェットプロセスによれば、用いる感光剤の量を低減したとしても、その低損失性を向上させるには限界があるので、本来、ポリイミドが有する低損失性を十分に発揮させることができない。

#### 【0009】

【特許文献1】特開2002-031732号公報

【特許文献2】特開平6-43648号公報

【特許文献3】特開平7-179604号公報

【特許文献4】特開平7-234525号公報

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるウェ

ットプロセスによる光導波路の製造における問題を解決するために鋭意研究した結果、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物のパターン形成をウェットプロセスによって行って光導波路のクラッド層を形成することによって、ポリイミド樹脂が本来、有する低損失性を十分に発揮させてなる非常に低損失の光導波路を製造することができることを見出して、本発明に至ったものである。

#### 【0011】

従って、本発明は、従来の光導波材料における製造コストを含む種々の問題を解決し、特に、従来の感光剤を配合した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる光導波路の製造における上述した問題を解決するためになされたものであって、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物によるパターン形成を光導波路のクラッド層の製造に用いることによって、ウェットプロセスによって、低廉に、しかも、非常に低損失のポリイミド光導波路を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

- (a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、
- (b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、
- (c) コアパターンに対応する領域を除いて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層にマスクを介して紫外線を照射した後、露光後加熱する工程、
- (d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線非露光部を現像によって除去する工程、
- (e) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部を加熱し、イミド化して、上記コアパターンに対応する領域を除いて、所要のパターンを有するクラッド層を形成する工程、
- (f) 上記コアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面にこのクラッド層のポリイミド樹脂よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を形成するポリアミド酸を塗布し、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化して、コア層を形成する工



程、及び

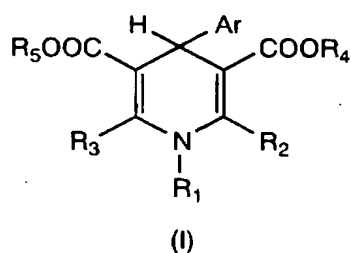
(g) 上記コア層の上にオーバークラッド層を形成する工程  
を含み、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が

(i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、

(ii) 一般式 (I)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、Ar は 1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R<sub>1</sub> は水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基を示す。)

で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤とを含むものであることを特徴とするポリイミド光導波路の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

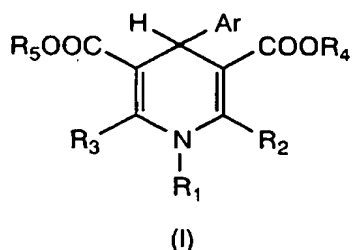
本発明において用いる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、

(i) テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸と、

(ii) 一般式 (I)

【0016】

## 【化3】



## 【0017】

(式中、Arは1, 4-ジヒドロピリジン環への結合位置に対してオルソ位にニトロ基を有する芳香族基を示し、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1又は2のアルキル基を示す。)

で表される1, 4-ジヒドロピリジン誘導体からなる感光剤とを含むものである。

## 【0018】

本発明において、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物等を挙げることができる。

## 【0019】

しかし、本発明によれば、上記テトラカルボン酸二無水物としては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換テトラカルボン酸二無水物という。)が好ましい。このようなフッ素置換テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリ

フルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物、(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、ジ(ヘプタフルオロプロピル) ピロメリット酸二無水物等を挙げることができる。

### 【0020】

他方、上記ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル) プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル等を挙げることができる。

### 【0021】

しかし、テトラカルボン酸二無水物におけると同様に、本発明によれば、上記ジアミンとしては、特に、分子内にフッ素原子を含有するもの(以下、フッ素置換ジアミンという。)が好ましい。このようなフッ素置換ジアミンとしては、例えば、2, 2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMOB)、3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAAF)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFBAPP)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AP-AF)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BIS-AT-AF)、2, 2'-ジフルオロベンジジン(FBZ)、4, 4'-ビス(アミノオクタフルオロ)ビフェニル、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 3-ジアミノ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

## 【0022】

本発明によれば、このように、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入することによって、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を露光させるための露光量を、従来から知られている感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物に比べて低減することができる。従来の感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物においては、適正な露光量が  $300 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であるのに対して、ポリアミド酸の構造中にフッ素原子を導入した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物によれば、 $5 \sim 20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲の露光量によって、十分な解像が可能である。

## 【0023】

本発明によれば、上記ポリアミド酸は、上述したようなテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを常法に従って反応させることによって得ることができる。即ち、例えば、窒素雰囲気下、ジアミンを適宜の有機溶媒に溶解させた溶液にこのジアミンと等モル量のテトラカルボン酸二無水物を加え、室温にて、 $5 \sim 20$  時間程度、攪拌すれば、ポリアミド酸を粘性のある溶液として得ることができる。

## 【0024】

上記溶媒としては、従来より、ポリアミド酸の製造に用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) や N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の極性溶媒が好ましく用いられ、特に、熱分解せず、透明性にすぐれるという点から、DMAc が好ましく用いられる。

## 【0025】

本発明において用いる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、このようなポリアミド酸に前記一般式 (I) で表される 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体を感光剤として配合してなるものである。

## 【0026】

上記感光剤の具体例として、例えば、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、1-メチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロ

フェニル) - 1, 4-ジヒドロピリジン、1-プロピル-3, 5-ジエトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

#### 【0027】

しかし、本発明によれば、上述した種々の感光剤のなかでも、特に、コストと C-H 結合による光吸収が少ないという点から、1-エチル-3, 5-ジメトキシカルボニル-4-(2-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン（以下、EDHP という。）が好ましく用いられる。

#### 【0028】

このような 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体は、例えば、置換ベンズアルデヒドとその 2 倍モル量のアルキルプロピオレート（プロパルギル酸アルキルエステル）と相当する第 1 級アミンとを氷酢酸中で還流下に反応させることによって得ることができる（Khim. Geterotsikl. Soed., pp. 1067-1071, 1982）。

#### 【0029】

本発明によれば、このような感光剤は、前記ポリアミド酸 100 重量部に対して、好ましくは、0.05～10 重量部、より好ましくは、0.5～3 重量部の範囲で用いられる。前記ポリアミド酸 100 重量部に対して、感光剤を 10 重量部を越えて用いて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物とすれば、これより得られるポリイミド樹脂が近赤外領域において光吸収するようになる。このようなポリイミド樹脂を光導波路のクラッド層として用いるときは、光がコア／クラッド界面で反射する場合に、損失の原因となる。また、上記感光剤の配合割合が前記ポリアミド酸 100 重量部に対して、0.05 重量部未満では、得られる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物に紫外線照射し、これを現像しても、十分なコントラストを有するパターンを得ることが困難となる。

#### 【0030】

更に、本発明によれば、必要に応じて、前記ポリアミド酸に上記感光剤と共に、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる少なくとも 1 種の溶解調整剤を配合して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物とすることができる。

**【0031】**

このような溶解調整剤は、重量平均分子量が、通常、200～2000、好ましくは、300～1000の範囲にある。本発明によれば、上記溶解調整剤は、ポリアミド酸を加熱し、硬化（イミド化）させる際に、残存溶剤と共に樹脂外に揮散して、最終的に樹脂中に残存しないので、形成されるポリイミド樹脂の透明性等、光学用樹脂として要求される特性に有害な影響を与えない。

**【0032】**

本発明によれば、溶解調整剤を用いることによって、得られる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物からなる樹脂膜に光照射して露光させた後、現像に際して、上記樹脂膜の露光部と未露光部の現像液に対する溶解性に著しい差を生じさせ、かくして、現像に際して、露光部を殆ど溶解させることなく、未露光部を溶解除去することができるので、上記樹脂膜の残膜率を向上させることができる。

**【0033】**

このような溶解調整剤は、前記ポリアミド酸100重量部に対して、好ましくは、5～50重量部、特に好ましくは、10～40重量部の範囲で用いられる。溶解調整剤の割合が前記ポリアミド酸100重量部に対して、5重量部よりも少ないときは、得られる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物からなる樹脂膜を露光させた後、現像する際に、樹脂膜の厚みの低減（即ち、膜減り）を抑制する効果に乏しく、現像後の残膜率は、通常、50%以下である。他方、50重量部を越えるときは、ポリアミド酸との相溶性が悪くなって、解像度が低下するおそれがある。

**【0034】**

本発明によれば、このように、ポリアミド酸に感光剤と溶解調整剤を配合することによって、高感度の感光性を有する感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を得ることができ、しかも、このような感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物によれば、大面積加工が可能である。即ち、従来の光素子におけるパターン形成は、前述したように、リアクティブイオンエッチング法をはじめとするドライプロセスによっているので、作業時間が長く、量産性に乏しいのに対して、本発明による感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるパターン形成によれば、これらの欠点

がなく、しかも、大幅に加工コストを低減することができる。

#### 【0035】

本発明において用いる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、例えば、これをシリコン基板、石英基板、金属箔、ガラス板、高分子フィルム等の基材の表面に塗布し、初期乾燥させて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成させた後、所望のパターンが得られるように、ガラスマスク等を介し、上記樹脂層に紫外線を照射する。次に、この樹脂層における光反応を完結させるために、通常、空気中にて、160～200℃、好ましくは、170～190℃の温度で露光後加熱する。この後、現像液を用いて現像し、即ち、紫外線非露光部を溶解、除去し、かくして、得られた所望のパターンをイミド化するために、更に、加熱する。この加熱温度は、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下で脱溶剤と硬化反応を行う。このようにして、ポリイミド樹脂からなるパターンを得ることができる。このポリイミド樹脂の膜厚は、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物の固形分濃度、粘度、成膜条件等によって制御することができる。

#### 【0036】

感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基材やクラッド層やコア層の表面に塗布する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スピコート法やキャスティング法等の一般的な成膜方法を用いることができる。また、上記現像に用いる現像液としては、通常、アルカリ性水溶液が用いられる。

#### 【0037】

本発明によれば、このような感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いるウェットプロセスによってクラッド層を形成すると共に、このクラッド層以外の領域として形成されたコアパターン上にジアミンとテトラカルボン酸二無水物とから得られるポリアミド酸を塗布し、加熱、イミド化して、コア層を形成することによって、ポリイミド樹脂の本来、有する低損失性を活かした光導波路を得ることができる。

#### 【0038】

本発明による光導波路としては、例えば、直線光導波路、曲がり光導波路、多

層導波路、交差光導波路、Y分岐光導波路、スラブ光導波路、マッハツェンダー型光導波路、AWG型光導波路、グレーティング、光導波路レンズ等を挙げることができる。そして、これら光導波路を用いた光素子としては、波長フィルタ、光スイッチ、光分岐器、光合波器、光合分波器、光アンプ、波長変換器、波長分割器、光スプリッタ、方向性結合器、更には、レーザダイオードやフォトダイオードをハイブリッド集積した光伝送モジュール等を挙げることができる。また、従来の電気配線板上に本発明による導波路を形成することもできる。

#### 【0039】

本発明によれば、先ず、適宜の基板上にアンダークラッド層を形成した後、好ましくは、上述したように、その構造中にフッ素原子を導入したポリアミド酸に前記感光剤と溶解調整剤とを配合してなる感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を上記アンダークラッド層上に塗布し、乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成し、次いで、この感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に、コアパターンに対応する領域を除いて、マスクを介して紫外線を照射した後、露光後加熱し、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線露光部と紫外線非露光部とを形成する。

#### 【0040】

次いで、この感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線非露光部を現像によって除去した後、更に、加熱し、紫外線露光部をイミド化して、上記コアパターンに対応する領域を除く領域に所要のパターンを有するクラッド層を形成する。即ち、本発明によれば、パターン化されたクラッド層は、これを除く領域をコアパターンとして形成する。

#### 【0041】

そこで、このコアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面にこのクラッド層のポリイミド樹脂よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を形成するポリアミド酸を塗布し、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化して、コア層を形成し、この後、上記コア層の上にオーバークラッド層を形成すれば、埋め込み型ポリイミド光導波路を得る。

#### 【0042】



このように、アンダークラッド層を形成し、このアンダークラッド層の上にコア層とクラッド層とを有するポリイミド層を形成し、更に、このポリイミド層上にオーバークラッド層を形成して、埋め込み型の光導波路構造とする場合、コア層の周囲のクラッド層の屈折率は、コア層の屈折率よりも低くする必要がある。対照性の点からは、周囲のクラッドの屈折率はすべて同じであることが好ましい。従って、例えば、オーバークラッド層とアンダークラッド層とを同じポリイミドから形成することができる。

#### 【0043】

上述したように、光導波路においては、コア層はクラッド層よりも屈折率が高いことが必要である。通常、両者の比屈折率差 $\Delta$ は、シングルモードの場合、0.2～1.0%程度あればよい。ここに、比屈折率差 $\Delta$ は、 $n$ （コア）をコアの屈折率とし、 $n$ （クラッド）をクラッドの屈折率とすると、

$$\Delta = \left( \left( n \text{ (コア)} - n \text{ (クラッド)} \right) / n \text{ (コア)} \right) \times 100 \text{ (\%)}$$

で表される。

#### 【0044】

以下に、本発明によるポリイミド光導波路の製造方法について、詳細に説明する。

#### 【0045】

本発明の方法によれば、先ず、図1の(A)に示すように、適宜の基板1を準備し、第1の工程(a)として、図1の(B)に示すように、この基板1上にアンダークラッド層2を形成する。このアンダークラッド層は、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、前述したような感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し、硬化（イミド化）させて、アンダークラッド層を形成してもよい。上記加熱（イミド化）温度は、通常、300～400℃の範囲であり、真空下又は窒素雰囲気下に脱溶剤しつつ、ポリアミド酸を硬化させる。

#### 【0046】

上記基板としては、従来より知られているものが適宜に用いられる。例えば、

基板としては、シリコン基板、合成石英ガラス基板、金属箔、ガラス板、高分子フィルム等が用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。

#### 【0047】

次いで、第2の工程(b)として、図1の(C)に示すように、上記アンダークラッド層2の上に前述した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を塗布し、乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層3を形成する。感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基材の表面に塗布する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スピコート法やキャスト法等の一般的な成膜方法を用いることができる。

#### 【0048】

次いで、第3の工程(c)として、図1の(D)に示すように、予め、定められたコアパターンに対応する領域を除いて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層にマスク4を介して紫外線を照射した後、露光後加熱して、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層に紫外線露光部5と紫外線非露光部6とを形成する。紫外線の照射手段としては、一般に、感光性樹脂の紫外線照射に用いられている通常の高圧水銀灯を用いることができる。

#### 【0049】

次いで、本発明の方法によれば、第4の工程(d)として、図2の(E)に示すように、紫外線露光部を現像して、即ち、上記紫外線非露光部を除去して、クラッド層のための所要のパターンを形成し、これを加熱し、イミド化して、ポリイミド樹脂からなるクラッド層7を得る。

#### 【0050】

次いで、第5の工程(e)として、図2の(F)に示すように、上記コアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面にこのクラッド層のポリイミド樹脂よりも屈折率の高いポリイミド樹脂をコア層8として形成する。このコア層は、常法に従って、ポリイミド樹脂から形成すればよく、この場合、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。従って、例えば、適宜のポリアミド酸を上記コアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面に塗布、加熱し、このポリアミド酸をイミド化して、上記コアパターンに対応

する領域にコア層 8 を埋め込むようにして形成する。

#### 【0051】

図 3 に詳細に示すように、このようにして形成されるコア層 10 は、上記コアパターンに対応する領域（即ち、アンダークラッド層上）に形成されたコア層 10 a とクラッド層 11 上に形成されたコア層 10 b とにおいて段差を有し、クラッド層 11 上でより高くなっている。

#### 【0052】

このようにして、図 2 に示すように、コア層 8 を形成した後、第 6 の工程として、図 2 の（G）に示すように、このコア層の上にオーバークラッド層 9 を形成すれば、埋め込み型の光導波路を得ることができる。

#### 【0053】

このコア層上のオーバークラッド層も、前記アンダークラッド層 2 と同じく、例えば、常法に従って、ポリイミドから形成すればよく、この場合も、特に、用いるポリイミドやその方法において、特に、限定されるものではない。しかし、前述した感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を基板上に塗布し、乾燥させた後、露光せずに、そのまま加熱し、硬化（イミド化）させて、オーバークラッド層を形成してもよい。

#### 【0054】

埋め込み型フレキシブル光導波路も、上記埋め込み型光導波路と同様に製造することができる。即ち、最終工程でのエッチングが可能であり、且つ、アンダークラッド層との剥離が可能な材質からなる基板上に、前述した埋め込み型光導波路の場合と同様にして、アンダークラッド層、クラッド層、コア層及びオーバークラッド層をこの順序で形成した後、図 2 の（H）に示すように、上記基板 1 をエッチング除去すれば、フレキシブル光導波路を得ることができる。上記基板としては、上記要求特性を満たせば、特に、限定されるものではないが、例えば、金属、無機材料、有機フィルム等が用いられる。

#### 【0055】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をウェッ

トプロセスによってパターン形成して、クラッド層を形成し、このクラッド層によって形成されたコア層のための領域にポリアミド酸からポリイミドを形成してコア層を形成する。

#### 【0056】

従って、このような本発明の方法によれば、コア層は、感光剤を含まない通常のポリアミド酸からのポリイミド樹脂にて形成されているので、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物のウェットプロセスによるパターン形成を利用しながら、ポリイミド樹脂が本来、有する低損失性を十分に活かした光導波路を得ることができ。

#### 【0057】

##### 【実施例】

以下に比較例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0058】

##### 参考例 1

(コア用ポリアミド酸ワニス A の調製)

窒素雰囲気下、300 mL 容量のセパラブルフラスコ内に 2, 2'-ビス (フルオロ) ベンジジン (FBZ) 8.81 g (0.04 モル) の N, N-ジメチルアセトアミド (79.7 g) 溶液を調製し、これに攪拌下に 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) 17.8 g (0.04 モル) を加え、室温で 24 時間攪拌して、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニス A を得た。

#### 【0059】

##### 参考例 2

(クラッド用ポリアミド酸ワニス B の調製)

窒素雰囲気下、300 mL 容量のセパラブルフラスコ内に 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル (TFMB) 28.8 g (0.09 モル) の N, N-ジメチルアセトアミド (275.2 g) 溶液を調製し、これに攪拌下に 2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオ

ロプロパン二無水物 (6FDA) 40.0 g (0.09モル) を加え、室温で24時間攪拌して、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスBを得た。

### 【0060】

#### 参考例 3

(クラッド用感光性ポリアミド酸ワニスCの調製)

上記ポリアミド酸ワニスB 100 gをビーカーに取出し、これにポリアミド酸ワニスの固形分に対して2重量% (0.4 g) の感光剤EDHPとポリアミド酸ワニスの固形分に対して15重量% (3.0 g) の溶解調整剤ポリエチレングリコールジメチルエーテル (重量平均分子量500) を加え、攪拌して、均一な感光性ポリアミド酸ワニスCを得た。

### 【0061】

#### 実施例 1

(光導波路の製造)

上記ポリアミド酸ワニスBをスピンコート法にて厚さ1.0 mmの合成石英ガラス基板上に塗布し、90℃で約15分間加熱乾燥した後、真空雰囲気下、360℃で2時間加熱し、イミド化して、基板上にアンダークラッド層を形成した。このアンダークラッド層の厚みは、接触式膜厚計で測定したところ、10  $\mu$ mであった。

### 【0062】

次に、前記アンダークラッド層上に前記感光性ポリアミド酸ワニスCをスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間加熱乾燥した後、10  $\mu$ mのライン幅を有する長さ70 mmのパターンが100  $\mu$ mピッチで描かれたネガ型のガラスマスクを載置して、上方からその全面に10 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、更に、170℃で10分間加熱した。このようにして得られた露光及び露光後加熱した後の樹脂層の膜厚は14  $\mu$ mであった。

### 【0063】

この露光後の樹脂層をテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドを含むエタノールのアルカリ性水溶液で35℃で現像し、水でリンスして、所望のパターンを有するクラッド層を形成した。現像後の樹脂層の厚みは12  $\mu$ mであった。

この後、真空雰囲気下、 $380^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱して、残存する溶媒を除去すると共に、樹脂のイミド化を完結させた。このようにして得られたポリイミド樹脂からなるクラッド層の厚みは $10\mu\text{m}$ であった。

#### 【0064】

次に、このようにして得られたポリイミド樹脂からなるクラッド層を有する基板を下地にして、屈折率がこのポリイミド樹脂よりも大きいポリイミドを形成するポリアミド前駆体ワニスAをスピンコート法にて上記クラッド層を含むアンダークラッド層の全面上に塗布し、真空雰囲気下、 $350^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱して、コア層をクラッド層がパターンとして有するコア層のための凹部中に埋め込んだ。

#### 【0065】

このようにして得られたポリイミド光導波路において、図3に示すように、コア層の厚みは、クラッド層の表面において、 $c = 5\mu\text{m}$ であり、アンダークラッド層上において、 $b = 12\mu\text{m}$ であった。即ち、アンダークラッド層上に形成されたコア層は、クラッド層（厚み $10\mu\text{m}$ ）の表面に形成されたコア層よりも約 $3\mu\text{m}$ 陥没している形状であった。

#### 【0066】

最後に、前記ポリアミド酸ワニスBをスピンコート法にて上記コア層の表面に塗布し、 $350^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱して、オーバークラッド層を形成した。このオーバークラッド層の厚みは $10\mu\text{m}$ であった。

#### 【0067】

このようにして、合成石英を基板として、ポリイミドからなるアンダークラッド層（底部クラッド層）、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物からのポリイミドによるクラッド層（側部クラッド層）、ポリイミドからなるコア層及びポリイミドからなるオーバークラッド層からなる埋め込み型の光導波路を得た。次に、この光導波路を端面処理した後、波長 $1300\text{nm}$ の光を通して、カットバック法により光伝搬損失を測定したところ、 $0.2\text{dB}/\text{cm}$ であった。

#### 【0068】

### 実施例 2～5

実施例1において、図3に示すように、底部クラッド層（厚み $a$ ）、側部クラ

ッド層（厚み  $b$ ）及び側部クラッド層上のコア層（厚み  $c$ ）を変えた以外は、実施例 1 と同様にして、埋め込み型の光導波路を得た。これらの光導波路について、実施例 1 と同様にして、光伝搬損失を測定して、表 1 に示す結果を得た。

【0069】

【表 1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
厚み ( $\mu\text{m}$ )					
アンダークラッド厚み $a$	10	16	10	5	30
クラッド厚み $b$	10	10	5	5	30
コア厚み $c$	5	5	3	3	15
伝搬損失 ( $\text{dB}/\text{cm}$ )	0.1	0.15	0.15	0.1	0.2

【0070】

#### 参考例 4

（コア用感光性ポリアミド酸ワニス D の調製）

前記ポリアミド酸ワニス B 100 g をビーカーに取出し、これにポリアミド酸ワニスの固形分に対して 2 重量%（0.5 g）の感光剤 EDHP とポリアミド酸ワニスの固形分に対して 15 重量%（3.8 g）の溶解調整剤ポリエチレングリコールジメチルエーテル（重量平均分子量 500）を加え、攪拌して、均一な感光性ポリアミド酸ワニス D を得た。

【0071】

#### 比較例 1

（光導波路の製造）

前記ポリアミド酸ワニス B をスピンコート法にて厚さ 1.0 mm の合成石英ガラス基板上に塗布し、90℃で約 15 分間加熱乾燥した後、真空雰囲気下、360℃で 2 時間加熱し、イミド化して、アンダークラッド層を形成した。このアンダークラッド層の厚みは、接触式膜厚計で測定したところ、10  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0072】

次に、このアンダークラッド層上に上記感光性ポリアミド酸ワニスDをスピンコート法にて塗布し、90℃で約15分間加熱乾燥した。この後、10 $\mu$ mのライン幅を有する長さ70mmのパターンが100 $\mu$ mピッチで描かれたポジ型のガラスマスクを載置し、上方からその全面に10mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、更に、170℃で10分間加熱した。このように、露光及び露光後加熱した樹脂層の厚みは1.4 $\mu$ mであった。

## 【0073】

この樹脂層をテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドを含むエタノールのアルカリ性水溶液にて35℃で現像し、紫外線未露光部を除去し、水でリンスして、所望のパターンを有するコア層を形成した。現像後の樹脂層の厚みは12 $\mu$ mであった。この後、真空雰囲気下、380℃で2時間加熱して、樹脂層に残存する溶媒を除去すると共に、イミド化を完結させた。このようにして形成された最終的なポリイミド樹脂からなるコア層の厚みは10 $\mu$ mであった。

## 【0074】

この後、前記ポリアミド酸ワニスBをこのコア層の表面にスピンコート法にて塗布し、350℃で2時間加熱して、厚み10 $\mu$ mのオーバークラッド層を形成した。

## 【0075】

このようにして、合成石英を基板として、ポリイミドからなるクラッド層、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物からのポリイミドによるコア層及びポリイミドからなるオーバークラッド層からなる埋め込み型の光導波路を得た。この光導波路を端面処理した後、波長1300nmの光を通して、カットバック法により光伝搬損失を測定したところ、0.5dB/cmであった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明によるポリイミド光導波路の製造方法を示す模式図である。

## 【図2】

本発明によるポリイミド光導波路の製造方法を示す模式図である。



**【図3】**

本発明の方法によって得られる光導波路の一例の断面図である。

**【符号の説明】**

- 1…基板
- 2…アンダークラッド層
- 3…感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層
- 4…マスク
- 5…紫外線露光部
- 6…紫外線非露光部
- 7、11…（側部）クラッド層
- 8、10、10a、10b…コア層
- 9…オーバークラッド層

【書類名】

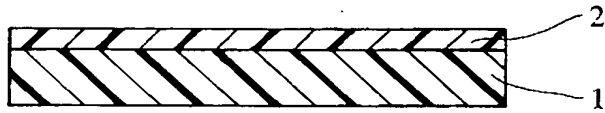
図面

【図 1】

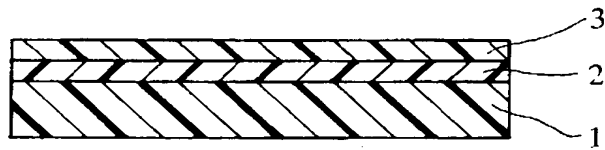
(A)



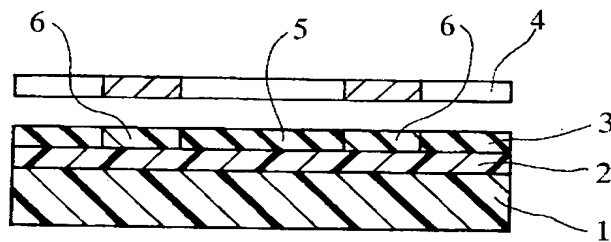
(B)



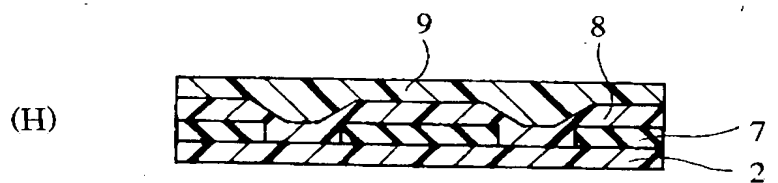
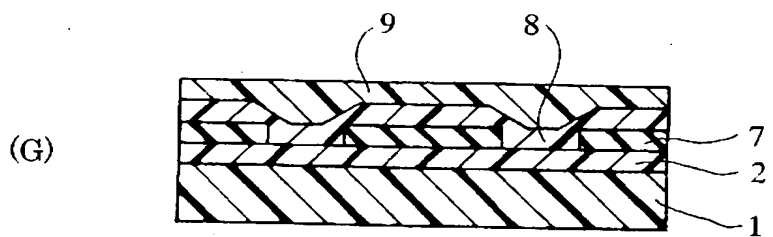
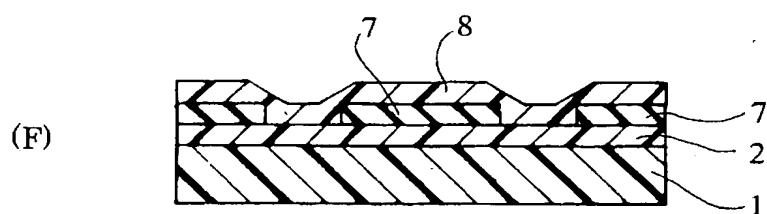
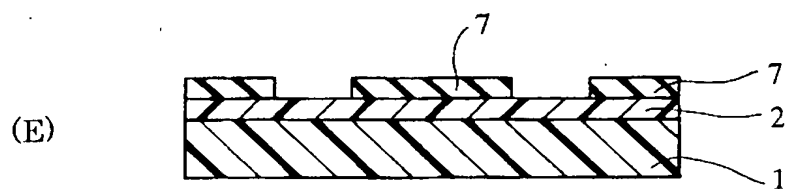
(C)



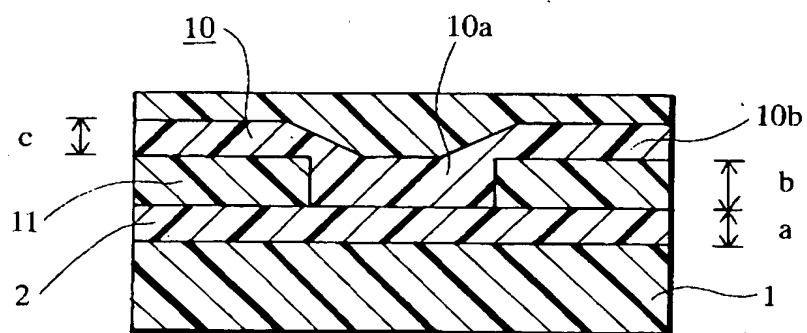
(D)



【図 2】



【図 3】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物によるパターン形成を光導波路のクラッド層の製造に用いることによって、ウェットプロセスによって、低廉に、しかも、非常に低損失のポリイミド光導波路を製造する。

**【解決手段】** 本発明によれば、(a) 基板上にアンダークラッド層を形成する工程、(b) 上記アンダークラッド層上に感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層を形成する工程、(c) コアパターンに対応する領域を除いて、上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層にマスクを介して紫外線を照射した後、露光後加熱する工程、(d) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線非露光部を現像によって除去する工程、(e) 上記感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物層の紫外線露光部を加熱し、イミド化して、上記コアパターンに対応する領域を除いて、所要のパターンを有するクラッド層を形成する工程、(e) 上記コアパターンに対応する領域と上記クラッド層の表面にこのクラッド層のポリイミド樹脂よりも屈折率の高いポリイミド樹脂を形成するポリアミド酸を塗布し、加熱して、上記ポリアミド酸をイミド化して、コア層を形成する工程、及び(f) 上記コア層の上にオーバークラッド層を形成する工程を含むポリイミド光導波路の製造方法が提供される。

**【選択図】** なし

特願 2002-346996

出願人履歴情報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
氏 名 日東電工株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月13日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
氏 名 日東電工株式会社